

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-240148

(43)【公開日】

平成6年(1994)8月30日

Public Availability

(43)【公開日】

平成6年(1994)8月30日

Technical

(54)【発明の名称】

熱可塑性樹脂組成物

(51)【国際特許分類第5版】

C08L101/00 LSY 7242-4J

/(C08L101/00

71:00 9167-4J

23:02) 7107-4J

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

12

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平5-25595

(22)【出願日】

平成5年(1993)2月15日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6- 240148

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994)August 30 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994)August 30 days

(54) [Title of Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C08L101/00 LSY 7242-42-

/(C08L101/00

71:00 9167-4J

23:02) 7107-4J

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

12

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 5- 25595

(22) [Application Date]

1993 (1993)February 15*

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000003506

【氏名又は名称】

第一工業製薬株式会社

【住所又は居所】

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003506

[Name]

**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO. LTD. (DB
69-055-7798)**

[Address]

Kyoto Prefecture Kyoto City Shimogyo-ku Nishi Shichijo
Higashi Kubo-cho 55**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

角 英行

【住所又は居所】

大阪市東住吉区山坂3丁目7番12号

(72)【発明者】

【氏名】

中山 豊

【住所又は居所】

京都市北区上賀茂狭間町21番地

(72)【発明者】

【氏名】

堀田 寛史

【住所又は居所】

京都市西京区大原野西境谷町4丁目12番地1
20

(72) [Inventor]

[Name]

* Hideyuki

[Address]

Osaka City Higashi Sumiyoshi-ku Yamasaka 3-Chome 7-1 2*

(72) [Inventor]

[Name]

Nakayama *

[Address]

Kyoto City Kita-ku **Shigeru Hazama-machi 21

(72) [Inventor]

[Name]

Hotta Hiroshi

[Address]

Kyoto City Saikyo-ku Oharano Nishisakaidani-cho 4-12 *120

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

薦田 璋子 (外2名)

Abstract

(57)【要約】

【構成】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Tsutada Akiko (2 others)

(57) [Abstract]

[Constitution]

[A]熱可塑性樹脂、とりわけポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂またはポリスチレン樹脂 100 部に対し、[B]ポリアルキレンオキシドグリコール 10~90%を含有する共重合体 2~25 部、[C](メタ)アクリル酸エステル系共重合体または(メタ)アクリルアミド系共重合体を 1~25 部配合した。

【効果】

本発明により、帯電防止効果とその持続性および耐衝撃性に優れた樹脂成形品が得られる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

[A]熱可塑性樹脂を 100 重量部、[B]ポリアルキレンオキシドグリコールまたは両末端がアミノ基に変性されたポリアルキレンオキシドグリコールから誘導され、かつ 10~90 重量%のポリエーテル部分を有する下記(a)~(e)よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を 2~25 重量部、

(a)ポリエーテルエステルアミド

(b)ポリエーテルアミド

(c)ポリエーテルエステル

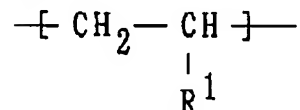
(d)ポリエーテルアミドイミド

(e)ポリエーテルウレタン

[C]下記構造単位が線状に配列してなる重量平均分子量 1,000~50,000 の(メタ)アクリルアミド系共重合体および/または(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を 1~25 重量部含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

一般式:

【化 1】



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基)で表わされるポリオレフィン構造単位 65~99 モル%、一般式:

【化 2】

[A] thermoplastic resin, especially vis-a-vis polyolefin resin, ABS resin, polyamide resin, polyester resin, polycarbonate resin or polystyrene resin 100 parts, copolymer 2~25 part, [C](meth) acrylic acid ester copolymer or (meth) acrylamide copolymer which contains [B] polyalkylene oxide glycol 10~90% was combined 1 - 25 part.

[Effect(s)]

By this invention, antistatic effect and retention and resin molding which is superior in impact resistance are acquired.

[Claim(s)]

[Claim 1]

Description below where 100 parts by weight, [B] polyalkylene oxide glycol or both ends in the amino group are induced [A] thermoplastic resin from polyalkylene oxide glycol which modified is done, at same time possess polyether portion of 10 - 90 weight % (a) - (e) at least 1 kind which is chosen from group which consists of 2 - 25 parts by weight,

(a) polyetherester amide

(b) polyether amide

(c) polyetherester

(d) polyether amide imide

(e) polyether urethane

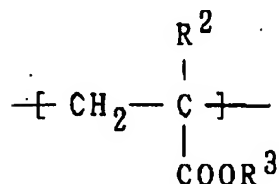
[C] below-mentioned structural unit arranging into linear state, 1 - 25 parts by weight containing (meth) acrylamide copolymer and/or (meth) acrylic acid ester copolymer of weight average molecular weight 1,000~50,000 which becomes, thermoplastic resin composition. which becomes

General Formula :

[Chemical Formula 1]

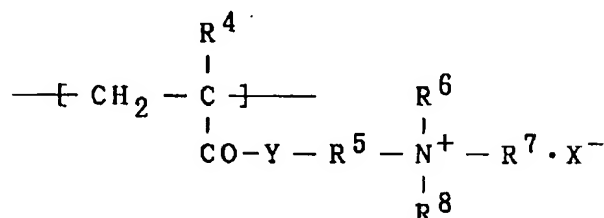
polyolefin structural unit 65~99mole %, General Formula : which is displayed with (In Formula, as for R¹ hydrogen atom or methyl group)

[Chemical Formula 2]



(式中、R² は水素原子またはメチル基、R³ は炭素数 1~18 のアルキル基を示す)で表わされる(メタ)アクリレート構造単位 0~15 モル%、及び一般式:

【化 3】



(式中、Y は酸素原子または NH、R⁴ は水素原子またはメチル基、R⁵ は炭素数 2~8 のアルキレン基、R⁶ および R⁷ はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基、R⁸ は炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 6~12 のアリールアルキル基または炭素数 6~12 の脂環アルキル基、X はハロゲン原子、CH₃OSO₃ 又は C₂H₅OSO₃ を示す)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル構造単位または(メタ)アクリルアミド構造単位 1~35 モル%。

【請求項 2】

請求項 1 において、[B]成分である上記(a)~(e)に代え、アルキレンオキシドの含有率が 10~90 重量%であるアルキレンオキシド-エピハロヒドリン共重合体(f)を用いることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は熱可塑性樹脂組成物に関し、詳しくは、帯電防止性とその持続性及び耐衝撃性の優れた樹脂成形品を得るための熱可塑性樹脂組成物に関する。

(meth) acrylate structural unit 0~15mole % , and General Formula : which are displayed with (In Formula, as for R^² as for hydrogen atom or methyl group , R^³ alkyl group of carbon number 1~18 is shown.)

[Chemical Formula 3]

(meth) acrylic acid ester structural unit or (meth) acrylamide structural unit 1~35mole % . which is displayed with (In Formula, as for Y as for oxygen atom or NH, R^⁴ as for hydrogen atom or methyl group , R^⁵ as for alkylene group , R^⁶ and R^⁷ of carbon number 2~8 as for alkyl group , R^⁸ of respective carbon number 1~4 as for arylalkyl basis of alkyl group , carbon number 6~12 of carbon number 1~12 or alicyclic alkyl group , X of carbon number 6~12 halogen atom , CH₃OSO₃ or C₂H₅OSO₃ is shown.)

【Claim 2】

In Claim 1 , thermoplastic resin composition . where description above which is a [B] component (a) - it replaces to (e) , uses alkylene oxide -epihalohydrin copolymer (f) where content of alkylene oxide is 10 - 90 weight % and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards thermoplastic resin composition , details regard thermoplastic resin composition in order to obtain antistatic property and retention and resin molding where impact resistance is superior.

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂は、フィルム、袋体などとして包装材料や自動車部品などの材料に從來から汎用されているが、これらの熱可塑性樹脂は一般に電気抵抗が大きく、摩擦によって容易に帯電し、塵などを吸引するという重大な欠点があった。

【0003】

そこで近年、帯電防止剤を下記(イ)、(ロ)のように使用して、熱可塑性樹脂からなる成形品に帯電防止性の付与が試みられている。

(イ)帯電防止剤を成形品の表面に塗布したのち乾燥する。

(ロ)内部添加型帯電防止剤を樹脂中に練り込む。

【0004】

前記(イ)の方法では、帯電防止剤として界面活性剤溶液が用いられている。

しかしながら、このような帯電防止剤は、洗浄により容易に除去されるため、恒久的な帯電防止性を付与することができないという欠点がある。

【0005】

前記(ロ)の方法では、内部添加型帯電防止剤としてグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミド、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルイミダゾールの四級塩などが用いられている。

これらの内部添加型帯電防止剤を用いた場合には、表面の帯電防止剤が洗浄により失われた場合であっても、その内部から新たな帯電防止剤が順次ブリードするため、帯電防止性が比較的長期間持続するという利点がある。

【0006】

しかしながら、このような内部添加型帯電防止剤を用いた場合には、洗浄後に帯電防止性が回復するまでに長時間を要し、また帯電防止剤が過度にブリードした場合には、粘着性が生じ、かえって塵などが付着しやすくなるという欠点があるほか、これらの帯電防止剤は低分子量のものであるため、例えば高温での成形加工時の熱により揮散するので、実質的な必要量以上の帯電防止剤を添加する必要があるという不利益があり、またその有効量を調整することが困難

【0002】

[Prior Art]

polyolefin resin , ABS resin , vinyl chloride resin or other thermoplastic resin is widely used from until recently in packaging material and the automotive part or other material as film , bag etc, there was a serious deficiency that, but these thermoplastic resin electrical resistance are large generally, static charge do easily in friction, absorb dust etc.

【0003】

Then recently, description below (J2) , like (jp2) using antistatic agent , grant of antistatic property is tried in molded article which consists of thermoplastic resin .

(J2) antistatic agent application after doing, is dried in surface of the molded article .

(jp2) internally added type antistatic agent is kneaded in resin .

【0004】

With method of aforementioned (J2) , boundary surfactant solution is used as antistatic agent .

But, this kind of antistatic agent because it is removed easily by washing, is a deficiency that permanent antistatic property is granted is not possible .

【0005】

With method of aforementioned (jp2) , quaternary salt etc of glycerin fatty acid ester , sorbitan fatty acid ester , alkyl diethanol amide , sodium alkylbenzene sulfonate , alkyl imidazole is used as internally added type antistatic agent .

When these internally added type antistatic agent are used, antistatic agent of surface , in order new antistatic agent sequential bleed to do from interior , there is a benefit that even with when it is lost by washing antistatic property does long period persistent relatively.

【0006】

But, when this kind of internally added type antistatic agent is used, after washing until antistatic property recovers, lengthy is required, in addition when antistatic agent excessively bleed it does, tackiness occurs, besides there is a deficiency that dust etc becomes easy to deposit rather, as for these antistatic agent because it is something of low molecular weight , Because with for example high temperature volatilization it does with heat at time of molding and fabrication , there was a nonproportion that, is necessary to add antistatic agent of effective necessary amount or more in

であった。

【0007】

前記内部添加型帯電防止剤の上記欠点を解消するものとして、近年、メトキシ基の 20~80 モル%がジエタノールアミン変性されたポリメチルメタクリレート(特開平 1-170603 号公報)、アルコキシポリエチレングリコールメタクリレートのグラフト共重合体(特公昭 58-39860 号公報)、ステレン-無水マレイン酸共重合体をイミド変性したのち、四級化してカチオン化したポリマー(特公平 1-29820 号公報)、末端がカルボキシル基のポリメチルメタクリレートをグリンジルメタクリレートで末端カルボキシル基をメタクリロイル基に変換した高分子量単量体とアミノアルキルアクリル酸エステルまたはアクリルアミドとのくし型共重合体およびその四級化カチオン変性品(特開昭 62-121717 号公報)、ポリアルキレンオキサイド鎖を含むポリエーテルエステルアミド(特公平 4-5691 号公報)などの制電性官能基を有する高分子化合物が提案されている。

【0008】

しかしながら、前記高分子化合物は、いずれも成形体の機械的特性、特に耐衝撃性を著しく劣化させるという欠点を有していた。

【0009】

[発明の目的]

本発明は上記の実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、優れた帯電防止性とその持続性(耐久性)並びに耐衝撃性を有する成形体を得るための熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

なお、耐衝撃性の劣化を防ぎつつ、優れた帯電防止性を得る技術として、熱可塑性樹脂に、ポリアルキレンオキシドグリコール単位を有する高分子化合物を配合する、という技術がある。

【0011】

前記高分子化合物としては、ポリエーテルエステルアミド(特開昭 60-23435 号、特公平 4-5691 号、特公平 4-28025 号、特公平 3-258850 号、特開平 4-15255 号、特開平 4-146947 号)、ポリエーテルアミド(特開平 3-258850 号)、アルキレンオ

addition effective amount is adjusted was difficult .

【0007】

Recently, 20 - 80 mole % of methoxy group polymethylmethacrylate which diethanolamine modified is done(Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-170603disclosure), graft copolymer of alkoxy polyethylene glycol methacrylate (Japan Examined Patent Publication Sho 58-39860disclosure), imide modified after doing styrene -maleic anhydride copolymer , the quaternization doing as cancels above-mentioned deficiency of aforementioned internally added type antistatic agent , cation formation polymer which is done (Japan Examined Patent Publication Hei 1- 29820disclosure), end of high molecular weight monomer and comb shape copolymer and its quaternization cation modification of amino alkyl acrylic acid ester or the acrylamide which converts carboxyl endgroup to methacryloyl group with glycidyl methacrylate (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-121717disclosure), the polymeric compound which possesses polyetherester amide (Japan Examined Patent Publication Hei 4- 5691disclosure) or other antistatic functional group which includes polyalkylene oxide chain hasbeen proposed polymethylmethacrylate of carboxyl group .

【0008】

But, aforementioned polymeric compound , in each case mechanical property , especially impact resistance of molded article had had deficiency that deteriorates considerably.

【0009】

[発明の objective]

As for this invention considering to above-mentioned actual condition,being something which it is possible, as for objective , antistatic property and retention which are superior (durability) and there is about thermoplastic resin composition in orderto obtain molded article which possesses impact resistance is offered.

【0010】

Furthermore, while preventing deterioration of impact resistance , there isa technology that in thermoplastic resin , it combines polymeric compound which possesses the polyalkylene oxide glycol unit as technology which obtains antistatic property which is superior.

【0011】

As aforementioned polymeric compound , polyetherester amide (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-23435 number, Japan Examined Patent Publication Hei 4-5691 number, Japan Examined Patent Publication Hei 4-28025 number, Japan Examined Patent Publication Hei 3-

キシド-エピハロヒドリン共重合体(特開昭 63-314262)、ポリエーテルアミドイミド(特開平 3-26759 号、特開平 4-202256 号)等が知られている。

【0012】

上記高分子化合物を配合することにより、確かに耐衝撃性等の機械的物性は改善されるが、充分な帯電防止効果を得るためには相当量を配合しなければならず、経済的な不利を招いてしまい、別の提案が待たれていた。

【0013】

また本発明者らは、第四級アンモニウム塩基含有アクリルアミド構造単位を有するポリエチレン共重合体を提案している(特開平 4-198308 号公報)。

この共重合体を用いれば、得られる成形体は、確かに帯電防止効果とその持続性に優れたものになり、強伸性を呈するものにはなるが、耐衝撃性等の機械的物性を改善するには至らなかった。

【0014】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、

[A]熱可塑性樹脂を 100 重量部、

[B]ポリアルキレンオキシドグリコールまたは両末端がアミノ基に変性されたポリアルキレンオキシドグリコールから誘導され、かつ 10~90 重量%のポリエーテル部分を有する下記(a)~(e)よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を 2~25 重量部、

(a)ポリエーテルエステルアミド

(b)ポリエーテルアミド

(c)ポリエーテルエステル

(d)ポリエーテルアミドイミド

(e)ポリエーテルウレタン

[C]下記構造単位が線状に配列してなる重量平均分子量 1,000~50,000 の(メタ)アクリルアミド系共重合体および/または(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を 1~25 重量部含有してなる熱可

258850 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-15255 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-146947 number), polyether amide (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-258850 number), alkylene oxide-epihalohydrin copolymer (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-314262), polyether amide imide (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-26759 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-202256 number) etc is known.

【0012】

Certainly impact resistance or other mechanical property is improved by combining above-mentioned polymeric compound, but in order to obtain satisfactory antistatic effect, if equivalent amount was not combined, it did not become, caused economic disadvantageous, another proposition waited.

【0013】

In addition these inventors has proposed polyethylene copolymer which possesses quaternary ammonium salt group content acrylamide structural unit, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-198308 disclosure).

If this copolymer is used, molded article which is acquired becomes something which certainly is superior in antistatic effect and retention, becomes something which displays strong extensibility, but impact resistance or other mechanical property is improved, it did not reach.

【0014】

As for thermoplastic resin composition of {means and action in order to solve problem} this invention,

[A] thermoplastic resin 100 parts by weight,

Description below where [B] polyalkylene oxide glycol or both ends in amino group is induced from polyalkylene oxide glycol which modified is done, at same time possesses polyether portion of 10 - 90 weight % (a) - (e) at least 1 kind which is chosen from group which consists of 2 - 25 parts by weight,

(a) polyether ester amide

(b) polyether amide

(c) polyether ester

(d) polyether amide imide

(e) polyether urethane

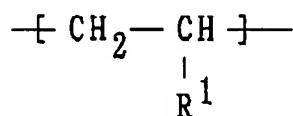
[C] below-mentioned structural unit arranging into linear state, 1 - 25 parts by weight containing (meth) acrylamide copolymer and/or (meth) acrylic acid ester copolymer of weight average molecular weight 1,000~50,000

塑性樹脂組成物。

[0015]

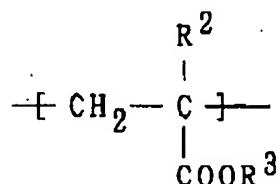
一般式:

【化 4】



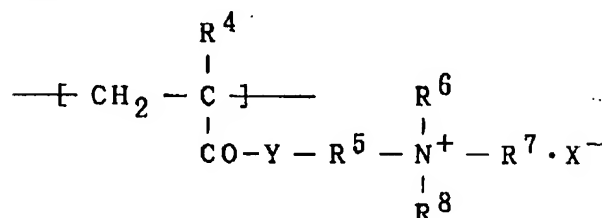
(式中、R¹ は水素原子またはメチル基)で表わされるポリオレフィン構造単位 65~99 モル%、一般式:

【化 5】



(式中、R² は水素原子またはメチル基、R³ は炭素数 1~18 のアルキル基を示す)で表わされる(メタ)アクリレート構造単位 0~15 モル%、及び一般式:

【化 6】



(式中、Y は酸素原子またはNH、R⁴ は水素原子またはメチル基、R⁵ は炭素数 2~8 のアルキレン基、R⁶ および R⁷ はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基、R⁸ は炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 6~12 のアリーラルアルキル基または炭素数 6~12 の脂環アルキル基、X はハロゲン原子、CH₃OSO₃ 又は C₂H₅OSO₃ を示す)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル構造単位または(メタ)アクリルアミド構造単位 1~35 モル%。

which becomes, thermoplastic resin composition . which becomes

[0015]

General Formula :

[Chemical Formula 4]

polyolefin structural unit 65~99mole % , General Formula : which is displayed with (In Formula, as for R^¹ hydrogen atom or methyl group)

[Chemical Formula 5]

(meth) acrylate structural unit 0~15mole % , and General Formula : which are displayed with (In Formula, as for R^² as for hydrogen atom or methyl group , R^³ alkyl group of carbon number 1~18 is shown.)

[Chemical Formula 6]

(meth) acrylic acid ester structural unit or (meth) acrylamide structural unit 1~35mole % . which is displayed with (In Formula, as for Y as for oxygen atom or NH, R^⁴ as for hydrogen atom or methyl group , R^⁵ as for alkylene group , R^⁶ and R^⁷ of carbon number 2~8 as for alkyl group , R^⁸ of respective carbon number 1~4 as for arylalkyl basis of alkyl group , carbon number 6~12 of carbon number 1~12 or alicyclic alkyl group , X of carbon number 6~12 halogen atom , CH₃OSO₃ or C₂H₅OSO₃ is shown.)

[0016]

なお、上記構造単位は、規則的に配列していてもよいし、不規則に配列していてもよい。

[0017]

または、前記[B]成分が、アルキレンオキシドの含有率が10~90重量%であるアルキレンオキシド-エピハロヒドリン共重合体(f)である熱可塑性樹脂組成物である。

[0018]

[A]成分

本発明における[A]成分として用いる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル等が例示できるが、これらのうち、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂を使用することが、本発明をより効果的に実施できるという利点があり好ましい。

[0019]

ここでポリオレフィン樹脂とは、ポリオレフィン類、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリルエステル共重合体などであり、これらの各種ポリオレフィン及び共重合体のブレンドも含まれる。

なかでもポリオレフィン類を使用することが、本発明において[C]成分との相溶性が優れたものとなる、という利点があり好ましい。

[0020]

より詳細には、上記ポリオレフィン類は、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレンと α -オレフィンの共重合体などであり、このようなポリオレフィン樹脂のうち、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、その数平均分子量としては通常5,000~500,000のものが用いられるが、好ましくは10,000~200,000のものが適合する。

[0021]

また、ABS樹脂については、種類は特に限定されず、グラフト法やポリマーブレンド法によるものが使用できる。

[0016]

Furthermore, it is possible to arrange above-mentioned structural unit, to regular and, it is possible to have arranged to irregular.

[0017]

Or, aforementioned [B] component, is thermoplastic resin composition which is a alkylene oxide -epihalohydrin copolymer (f) where content of alkylene oxide is 10 - 90 weight %.

[0018]

[A] component

It can illustrate polyolefin resin, polyvinyl chloride, polystyrene resin, ABS resin, polyamide resin, polyester resin, polycarbonate resin, modified polyphenylene ether etc as [A] component in this invention as the thermoplastic resin which it uses,, but there is a benefit that is desirable among these, polyolefin resin, ABS resin, polyamide resin, polyester resin, polycarbonate resin, polystyrene resin is used, can execute from this invention in the effective and.

[0019]

polyolefin resin, also these various polyolefin and blend of copolymer polyolefin and with such as ethylene -vinyl ester copolymer, ethylene -acrylic ester copolymer are included here.

Uses polyolefin even among them, regarding to this invention and there is a benefit that it becomes something where compatibility of [C] component is superior, and is desirable.

[0020]

In detail, as for above-mentioned polyolefin, among this kind of polyolefin resin, high density polyethylene, medium density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene with such as high density polyethylene, medium density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene, polybutene, poly 4- methylpentene -1, ethylene and the α -olefin copolymer is desirable, as the number average molecular weight can use thing usually 5,000 - 500,000, but those of preferably 10,000~200,000 conform.

[0021]

In addition, types especially cannot be limited concerning the ABS resin, can use thing with grafting method and polymer blending method.

また、AS 樹脂(アクリロニトリル-スチレン樹脂)、AES 樹脂(アクリロニトリル-EPDM-スチレン樹脂)等も使用可能であるが、どちらかと言えば、ABS 樹脂を使用することが好ましい。

【0022】

ポリアミド樹脂についても特に限定されず、各種のものを使用することができ、脂肪族、芳香族いずれのポリアミド樹脂であってもよい。

分子量については特に制限はないが、得られる組成物の成形性や物性を考慮すると数平均分子量としては、4,000~50,000、好ましくは5,000~30,000が適合する。

【0023】

このようなポリアミド樹脂は、様々な公知の方法で製造することができる。

例えば、三員環以上のラクタム、重合可能なω-アミノ酸、二塩基酸とジアミン等の閉環(共)重合や(共)重縮合等によって製造することができる。

【0024】

上述のポリアミド樹脂としては、様々なものを充當することができるが、その具体例を挙げれば、ナイロン 6;ナイロン 6-6;ナイロン 6-10;ナイロン 11;ナイロン 12;ナイロン 6-12;ナイロン 4-6等の脂肪族ポリアミド、ナイロン 6/6;ナイロン 6/6,10;ナイロン 6/6,12等の脂肪族共重合ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド;ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド;キシレン基含有ポリアミド等の芳香族ポリアミドなどがある。

さらには、ポリエステルアミド、ポリエステルエーテルアミドなどを挙げることができる。

このうち好ましいポリアミド樹脂はナイロン 6;ナイロン 6-6である。

【0025】

本発明の樹脂組成物では、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂またはそれらのブレンド系樹脂を用いることができる。

【0026】

上記ポリエステル樹脂とは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等、結合単位がエステルである樹脂のことである。

【0027】

In addition, AS resin (acrylonitrile -styrene resin), also AESresin (acrylonitrile -EPDM -styrene resin) etc is usable , but if anything uses ABS resin is desirable.

【0022】

Concerning polyamide resin especially it is not limited, uses various ones it to be possible, it is good aliphatic , aromatic any polyamide resin .

Concerning molecular weight there is not especially restriction. When moldability and property of composition which is acquired are reconsidered 4,000 - 50,000, preferably 5,000~30,000 conforms as number average molecular weight .

【0023】

It can produce this kind of polyamide resin , with various known method .

lactam , polymerizable ; or for example 3-member ring or larger it can produce with -amino acid , dibasic acid and diamine or other ring closing (co) polymerization and (co) condensation polymerization etc.

【0024】

As above-mentioned polyamide resin , various ones are appropriated is possible , but if embodiment is listed, there is a nylon 6 ; nylon 6 -6; nylon 6 -10; nylon 11; nylon 12; nylon 6 -12; nylon 4- 6 or other aliphatic polyamide , nylon 6 /6; nylon 6 /6,10; nylon 6 /6,12 or other aliphatic copolymerized polyamide , polyhexamethylene diamine terephthalamide ; polyhexamethylene diamine isophthalamide ; xylene group-containing polyamide or other aromatic polyamide etc.

Furthermore, polyester amide , polyester ether amide etc can be listed.

Among these desirable polyamide resin is nylon 6 ; nylon 6 -6.

【0025】

With resin composition of this invention , polyester resin , polycarbonate resin or those blend system resin can be used.

【0026】

Above-mentioned polyester resin , polyethylene terephthalate (PET) , is, resin where coupling unit is ester such as polybutylene terephthalate (PBT) .

【0027】

また、上記ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノール A 等のビスフェノール類をホスゲン若しくは炭酸エステル等で重縮合させて得られる樹脂である。

【0028】

ポリスチレン樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンの単独重合体または共重合体が挙げられ、例えば、汎用ポリスチレン(GPPS)、高衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-マレイミド共重合体や、さらには、スチレン系熱可塑性エラストマーであるスチレン-ブタジエン-スチレンのブロック共重合体の水素添加物(SEBS 樹脂)、スチレン-イソプレン-スチレンのブロック共重合体の水素添加物(SEPS 樹脂)あるいは SEP 樹脂を例示することができる。

このような、ポリスチレン樹脂のうち、汎用ポリスチレン(GPPS)、高衝撃性ポリスチレン(HIPS)が好ましく、その平均分子量としては、20,000~300,000 が好ましく、30,000~200,000 がさらに好ましい。

【0029】

[B]成分

本発明の[B]成分に用いるポリアルキレンオキシドグリコールを 10-90 重量%含有する高分子化合物は、ポリアルキレンオキシドグリコールを必須成分として誘導されるポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミドイミド、ポリエーテルウレタンまたはアルキレンオキシドを 10~90 重量%含有するエピハロヒドリンとの共重合体を指す。

【0030】

これらのポリアルキレンオキシドグリコール含有高分子化合物、アルキレンオキシド-エピハロヒドリン共重合体は、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、エピハロヒドリン共重合体を与える縮合性モノマーまたは付加重合性モノマーとポリアルキレンオキシドグリコールを逐次または同時に共縮合または付加重合して得られるブロックまたはランダム高分子であり、多くは次の[B-1]成分を必須として[B-2]~[B-7]の一種以上を反応させて得られる。

【0031】

[B-1]ポリアルキレンオキシドグリコール

ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコー

In addition, above-mentioned polycarbonate resin, doing bisphenol A or other bisphenols condensation polymerization with such as phosgene, or carbonate ester is resin which is acquired.

【0028】

As polystyrene resin, styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene you can list homopolymer or copolymer, for example general-purpose polystyrene (GPPS), high impact property polystyrene (HIPS), styrene-maleimide copolymer and, furthermore, hydrogenation product of block copolymer of styrene-butadiene-styrene which is a styrenic thermoplastic elastomer (SEBS resin), hydrogenation product of block copolymer of styrene-isoprene-styrene (SEPS resin) or it illustrates SEP resin you are possible.

This kind of, among polystyrene resin, general-purpose polystyrene (GPPS), high impact property polystyrene (HIPS) is desirable, 20,000 - 300,000 is desirable as average molecular weight, 30,000 - 200,000 furthermore is desirable.

【0029】

[B] component

polyalkylene oxide glycol which is used for [B] component of this invention 10 - 90 weight % polymeric compound which is contained polyalkylene oxide glycol polyetherester amide, polyether amide, polyetherester, polyether amide imide, polyether urethane or alkylene oxide which is induced as essential ingredient 10 - 90 weight % points to copolymer of epihalohydrin which is contained.

【0030】

As for these polyalkylene oxide glycol content polymeric compound, alkylene oxide-epihalohydrin copolymer, one by one or cocondensation or addition polymerization doing condensation property monomer or addition polymerizable monomer and polyalkylene oxide glycol which give polyester, polyamide, polyimide, polyurethane, epihalohydrin copolymer simultaneously, with block or random polymer which is acquired, as for many [B-2] -reacting, it is acquired one kind or more of [B-7] with next [B-1] component as necessary.

【0031】

[B-1] polyalkylene oxide glycol

As poly(alkylene oxide) glycol, it can use polyethylene glycol, poly(1 and 2-propylene oxide) glycol, poly(1 and 3-propylene oxide) glycol, poly(tetramethylene oxide) glycol, poly(hexamethylene oxide) glycol, ethylene oxide

ル、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが用いられる。

【0032】

これらの中でも、制電性が優れる点で、特にポリエチレングリコールが好ましく用いられる。

【0033】

ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は 200~10,000、好ましくは 250~8,000 の範囲で用いられる。

数平均分子量が 200 未満では、得られるポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、数平均分子量が 10,000 を超える場合には、帯電防止性が不足するため好ましくない。

【0034】

[B-2]ジカルボン酸成分

ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および5-ソジウムスルホイソフタル酸のごとき芳香族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-ジカルボキシメチルシクロヘキサン、1,4-ジカルボキシメチルシクロヘキサンおよびジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸のごとき脂環式ジカルボン酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸(デカンジカルボン酸)のごとき脂肪族ジカルボン酸等や、それらの混合物が挙げられる。

【0035】

特にジカルボン酸としてテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸が重合性、色調および物性の点から望ましい。

【0036】

[B-3]脂肪族ジオール

脂肪族ジオールとして、エチレングリコール、1,2-または 1,3-プロピレングリコール、1,2-、1,3-、2,3 または 1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノール A、S のエチレンオキシド付加物などおよび

and block or random copolymer and ethylene oxide of propylene oxide and block or random copolymer etc of tetrahydrofuran .

【0032】

In point where antistatic is superior, it can use especially polyethylene glycol desirably even among these.

【0033】

number average molecular weight of poly (alkylene oxide) glycol 200 - 10,000, is used in range of the preferably 250~8,000.

number-average molecular weight under 200, mechanical property of polyetherester amide which is acquired being inferior, when number-average molecular weight exceeds 10,000, because antistatic property becomes insufficient, is not desirable.

【0034】

[B-2] dicarboxylic acid component

XQPP Q' -biphenyl dicarboxylic acid , diphenoxy ethane dicarboxylic acid and 5 -sodium sulfo isophthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid , 1,3- cyclohexane dicarboxylic acid , 1,2- cyclohexane dicarboxylic acid , 1,3- cyclobutane dicarboxylic acid , 1,3- cyclopentane dicarboxylic acid , 1,3- dicarboxy methylcyclohexane , 1,4- dicarboxy methylcyclohexane and dicyclohexyl -4,4'-dicarboxylic acid or other alicyclic dicarboxylic acid , succinic acid , oxalic acid , adipic acid , sebacic acid and dodecane di acid (decanedicarboxylic acid) or other aliphatic dicarboxylic acid etc and, you can list mixture of those as dicarboxylic acid . terephthalic acid , isophthalic acid , phthalic acid , naphthalene -2,6-dicarboxylic acid , naphthalene -2,7-dicarboxylic acid , 4,4

【0035】

Especially terephthalic acid , isophthalic acid , 1,4- cyclohexane dicarboxylic acid , sebacic acid and dodecane di acid are desirable from point of the polymerizability , color and property as dicarboxylic acid .

【0036】

[B-3] aliphatic diol

As aliphatic diol , ethyleneglycol , 1,2- or 1 and 3 -propylene glycol , 1,2- , 1,3- , 2,3 or 1 and 4 -butanediol , neopentyl glycol , 1,6-hexanediol , bisphenol A , S you can list ethylene oxide adduct etc and mixture of those .

それらの混合物が挙げられる。

[0037]

この中で、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールが重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

[0038]

[B-4]ジアミン

ジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0039]

さらに、上記のジアミン成分としては、ポリアルキレンオキシドグリコールにアクリロニトリルを反応させ、さらに水素添加反応を行なうことにより、両末端がアミノ基に変性されたポリエチレングリコールジアミンのようなものも使うことができる。

[0040]

なお、このジアミンを使用する場合は、[B-1]は、必ずしも本発明において使用する必要はない。

[0041]

さらに、これらのジアミンは、前記[B-2]のジカルボン酸成分と塩を形成したものでよく、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩およびヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩が用いられる。

[0042]

さらには、実質上ジアミンとジカルボン酸から得られるポリアミドを得るのと同じ効果を有する原料として、ラクタムないしは α 、 ω -アミノカルボン酸も使用可能である。

具体的には、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナンチン酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸および11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタムおよびラウロラクタムなどのラクタムである。

[0043]

特にカプロラクタム、12-アミノドデカン酸ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられる。

[0037]

Among these, ethyleneglycol, 1,2- or it can use 1 and 3-propylene glycol, 1,4- butanediol desirably from the point of polymerizability, color and property.

[0038]

[B-4] diamine

As diamine, you can list ethylenediamine, tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, phenylenediamine etc.

[0039]

Furthermore, acrylonitrile reacting, both ends uses also those like the polyethylene glycol diamine which modified is done in amino group, furthermore by doing the hydrogenation reaction, is possible to polyalkylene oxide glycol as above-mentioned diamine component.

[0040]

Furthermore, when this diamine is used, [B-1], always regarding to the this invention, does not have necessity to use.

[0041]

Furthermore, these diamine may be dicarboxylic acid component of aforementioned [B-2] and something which formed salt, salt of hexamethylene diamine -adipate, hexamethylene diamine -sebacic acid salt and hexamethylene diamine -isophthalic acid salt or other diamine -dicarboxylic acid can use.

[0042]

Furthermore, that polyamide which is acquired from diamine and the dicarboxylic acid with respect to substance is obtained lactam or the;al and as many as the;oa -amino carboxylic acid is usable as starting material which possesses the same effect.

Concretely, the;oa -aminocaproic acid, the;oa -amino enanthic acid, the;oa -amino caprylic acid, the;oa -amino pelargonic acid, the;oa -amino capric acid and 11 -amino undecanoic acid, 12- amino dodecanoic acid or other amino carboxylic acid or it is a caprolactam, enantiolactam, caprilic lactam and a lauro lactam or other lactam.

[0043]

Especially, it can use caprolactam, 12- amino dodecanoic acid hexamethylene diamine -adipate desirably.

[0044]

[B-5]3 価または 4 価の芳香族ポリカルボン酸またはこれらの酸無水物

3 価のトリカルボン酸として、具体的には、1,2,4-トリメリット酸、1,2,5-ナフタレントリカルボン酸、2,6,7-ナフタレントリカルボン酸、3,3',4-ジフェニルトリカルボン酸、ベンゾフェノン-3,3',4-トリカルボン酸、ジフェニルスルホン-3,3',4-トリカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3',4-トリカルボン酸などが挙げられる。

[0045]

4 価のテトラカルボン酸としては、具体的に、ピロメリット酸、ジフェニル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ジフェニルスルホン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸などが挙げられる。

[0046]

これらの中で、特に、1,2,4-トリメリット酸、ピロメリット酸が物性上好ましい。

[0047]

[B-6]ジイソシアネート

エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水添 MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添 TDI)、ビス(2-イソシアネートエチル)、キシレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートである。

[0048]

これらの中で、物性上、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添 TDI を使用することが好ましい。

[0049]

[B-7]エピハロヒドリン

エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、エピヨードヒドリンであり、エピクロロヒドリンが、帯電防止機能上、特に好ましい。

なお、エピハロヒドリンは、[B-1]構成モノマーす

[0044]

aromatic polycarboxylic acid of [B-5] trivalent or tetravalent or these acid anhydride

As tricarboxylic acid of trivalent, concretely, 1, 2 and 4 -XQPP R', 4-XQPP S', 4 -XQPP T', 4 -XQPP U', you can list 4 -tricarboxylic acid etc. trimellitic acid, 1,2,5-naphthalene tricarboxylic acid, 2,6,7-naphthalene tricarboxylic acid, 3,3biphenyl tricarboxylic acid, benzophenone -3,3tricarboxylic acid, diphenylsulfone -3,3tricarboxylic acid, diphenylether -3,3

[0045]

As quaternary tetracarboxylic acid, concretely, XQPP Q', 3, 3' -XQPP R', 3, the 3' -XQPP S', 3, 3' -XQPP T'3 and you can list 3'-tetracarboxylic acid etc. pyromellitic acid, biphenyl -2,2tetracarboxylic acid, benzophenone -2,2tetracarboxylic acid, diphenylsulfone -2,2tetracarboxylic acid, diphenylether -2,2

[0046]

Among these, especially, 1, 2 and 4 -trimellitic acid, pyromellitic acid on property are desirable.

[0047]

[B-6] diisocyanate

ethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), dodecamethylene diisocyanate, 2,2,4- trimethyl hexane diisocyanate, 2,6-diisocyanate methyl caproate, bis (2 -isocyanate ethyl) fumarate, bis (2 -isocyanate ethyl) carbonate, isophorone diisocyanate (IP DI), dicyclohexyl methane diisocyanate (hydrogenated MDI), cyclohexylene diisocyanate, methyl cyclohexylene diisocyanate (hydrogenation TDI), bis (2 -isocyanate ethyl), it is a xylene diisocyanate, diethyl benzene diisocyanate.

[0048]

Among these, on property, uses hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation TDI is desirable.

[0049]

[B-7] epihalohydrin

With epichlorohydrin, epi bromo hydrin, epi iodo hydrin, epichlorohydrin, on antistatic function, especially is desirable.

Furthermore, epihalohydrin is used, copolymerizing with [B 1] i l lk l id

なわち、アルキレンオキシド類と共重合して用いられる。

【0050】

本発明に用いる[B]成分の共重合体は、前記[B-1]と、[B-2]~[B-7]の一種以上を公知の方法に従って反応させることによって得られる。

例えば、

1[B-1]、[B-2]と[B-4]によりポリエーテルエステルアミド

2 末端ジアミンのポリアルキレンオキシドグリコールと[B-2]によりポリエーテルアミド

3[B-1]、[B-2]と[B-3]によりポリエーテルエステル

4[B-1]、[B-4]と[B-5]によりポリエーテルアミドイミド

5[B-1]と[B-6]によりポリエーテルウレタン 6[B-1]構成モノマーと[B-7]によりポリアルキレンオキシド-エピハロヒドリン共重合体

が得られる。

【0051】

上記[B]成分である共重合体中における[B-1]の含量は 10~90 重量%であり、好ましくは 40~85%である。

10 重量%未満の場合、十分な帯電防止効果が得られない。

また 90 重量%を超える場合、得られる成形体の機械的強度が劣る。

【0052】

また、[B]成分である共重合体の分子量(重量平均分子量)は、1,000~200,000 が好ましく、5,000~100,000 がさらに好ましい。

分子量が 1,000 未満の場合、得られる成形体の機械的物性が低下し、200,000 を超える場合、組成物の成形が困難になる。

【0053】

[B]成分である共重合体中における繰り返し単位に関しては特に限定はなく、[B-1]成分と[B-2]~[B-7]成分がランダムであってもよいし、また予め[B-1]成分以外の上記成分を共重合させている反応系に[B-1]成分を逐次添加してブロック共重合体としても良い。

[B-1] constituent monomer namely, alkylene oxide .

【0050】

copolymer of [B] component which is used for this invention, description above [B-1] with, [B-2] - following one kind or more of [B-7] to known method, is acquired it reacts by .

for example

1 [B-1], [B-2] with with [B-4] polyetherester amide

With polyalkylene oxide glycol and [B-2] of 2 end diamine polyether amide

3 [B-1], [B-2] with with [B-3] polyetherester

4 [B-1], [B-4] with with [B-5] polyether amide imide

5 [B-1] with with [B-6] with polyether urethane 6 [B-1] constituent monomer and [B-7] polyalkylene oxide -epihalohydrin copolymer

Is acquired.

【0051】

content of [B-1] in in copolymer which is an above-mentioned [B] component with 10 - 90 weight %, is preferably 40~85%.

When it is under 10 weight %, satisfactory antistatic effect is not acquired.

In addition when it exceeds 90 weight %, mechanical strength of molded article which is acquired is inferior.

【0052】

In addition, as for molecular weight (weight average molecular weight) of copolymer which is a [B] component, 1,000 - 200,000 is desirable, 5,000 - 100,000 furthermore is desirable.

When molecular weight is under 1,000, mechanical property of molded article which is acquired decreases, when it exceeds 200,000, formation of composition becomes difficult.

【0053】

In regard to repeat unit in in copolymer which is a [B] component there is not especially limitation, [B-1] component [B-2] - [B-7] component may be the random and, sequential addition doing [B-1] component in reaction system which in addition copolymerizes above-mentioned component other than [B-1] component beforehand, as block copolymer it is good

【0054】

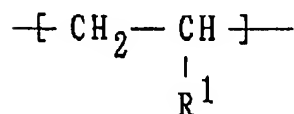
[C]成分

本発明の[C]成分として用いる(メタ)アクリルアミド系共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、3つの構成単位(ポリオレフィン構造単位、(メタ)アクリレート構造単位、(メタ)アクリルアミド構造単位または(メタ)アクリル酸エステル構造単位)が線状に配列した重量平均分子量1,000~50,000の共重合体である。

【0055】

前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体または(メタ)アクリルアミド系共重合体中における一般式:

【化7】



で表わされるポリオレフィン構造単位の割合は65~99モル%である。

【0056】

このポリオレフィン構造単位の割合が65モル%未満である場合には、前記共重合体の軟化点が低くなって熱可塑性樹脂に配合したとき、タックやベタツキに基づく粘着性が生じ、また99モル%を超える場合には、前記共重合体の帯電防止性が小さくなりすぎる。

なお、本発明においては、前記ポリオレフィン構造単位の割合は、軟化点および帯電防止性の釣り合いの点から、85~97モル%であることが特に好ましい。

【0057】

前記ポリオレフィン構造単位において、 R^1 は水素原子またはメチル基であるが、 R^1 が水素原子のものとメチル基のものとが混在していても構わない。

【0058】

前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体または(メタ)アクリルアミド系共重合体中における一般式:

【化8】

good.

【0054】

[C] component

(meth) acrylamide copolymer, (meth) acrylic acid ester copolymer which it uses as [C] component of the this invention is copolymer of weight average molecular weight 1,000~50,000 which 3 constituting unit (polyolefin structural unit, (meth) acrylate structural unit, (meth) acrylamide structural unit or (meth) acrylic acid ester structural unit) arrange into the linear state.

【0055】

Aforementioned (meth) acrylic acid ester copolymer or General Formula : in in (meth) acrylamide copolymer

[Chemical Formula 7]

So ratio of polyolefin structural unit which is displayed is 65 - 99 mole % .

【0056】

When ratio of this polyolefin structural unit is under 65 mole % , softening point of theaforementioned copolymer becoming low, when combining to thermoplastic resin , the tackiness which is based on tackiness and tackiness occurs, in additionwhen it exceeds 99 mole % , antistatic property of aforementioned copolymer becomes too small.

Furthermore, regarding to this invention, ratio of aforementioned polyolefin structural unit , from point of balance of softening point and antistatic property , is 85 -97 mole % , especially it is desirable .

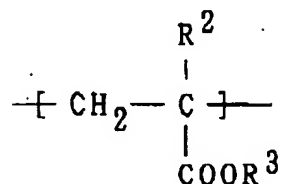
【0057】

In aforementioned polyolefin structural unit , R^1 is hydrogen atom or methyl group , but R^1 has been allowed to have existed together those of hydrogen atom and those of methyl group .

【0058】

Aforementioned (meth) acrylic acid ester copolymer or General Formula : in in (meth) acrylamide copolymer

[Chemical Formula 8]



で表わされる(メタ)アクリレート構造単位の割合は0~15モル%である。

【0059】

前記構造単位の割合が15モル%を超える場合には、前記共重合体の軟化点が低くなって熱可塑性樹脂に配合したとき、タックやベタツキに基づく粘着性が生じるようになる。

本発明において、前記構造単位が含まれている場合には、帯電防止性が向上するので好ましい。

なお、本発明においては、前記構造単位の割合は、軟化点と帯電防止性との釣り合いの点から、1~15モル%、とりわけ3~7モル%であることが好ましい。

【0060】

前記アクリレート構造単位、メタアクリレート構造単位において、 R^2 は水素原子またはメチル基である。

R^3 は炭素数1~18のアルキル基である。

かかる R^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-オクチル基、n-ラウリル基、ステアaryl基が挙げられ、これらの基は1分子中に混在してもよい。

なお、これらの基の中では、メチル基およびエチル基は軟化点を維持する上で特に好ましいものである。

【0061】

前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体または(メタ)アクリルアミド系共重合体中における一般式:

【化9】

So ratio of (meth) acrylate structural unit which is displayed is 0 - 15 mole % .

【0059】

When ratio of aforementioned structural unit exceeds 15 mole % , softening point of aforementioned copolymer becoming low, when combining to thermoplastic resin , it reaches point where tackiness which is based on tackiness and the tackiness occurs.

Regarding to this invention, when aforementioned structural unit is included, because antistatic property improves, it is desirable.

Furthermore, regarding to this invention, ratio of aforementioned structural unit , from point of balance with softening point and antistatic property , is 1 - 15 mole % , especially 3 - 7 mole % , it is desirable .

【0060】

In aforementioned acrylate structural unit , methacrylate structural unit , $\text{R}^{2\text{sup}}$ is hydrogen atom or methyl group .

$\text{R}^{3\text{sup}}$ is alkyl group of carbon number 1~18.

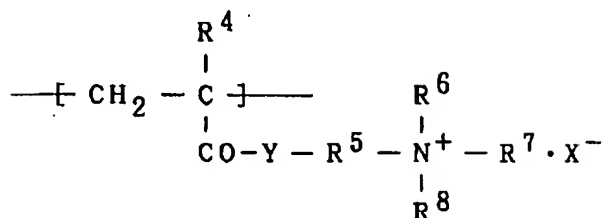
As embodiment of this $\text{R}^{3\text{sup}}$, you can list methyl group , ethyl group , n- propyl group , i- propyl group , n- butyl group , i- butyl group , n- octyl group , n- lauryl group , stearyl group , these groups may exist together in 1 molecule .

Furthermore, in these bases, methyl group and ethyl group when maintaining softening point , especially is desirable ones.

【0061】

Aforementioned (meth) acrylic acid ester copolymer or General Formula : in in (meth) acrylamide copolymer

[Chemical Formula 9]



で表わされる(メタ)アクリル酸エステル構造単位または(メタ)アクリルアミド構造単位の割合は1~35 モル%である。

【0062】

前記構造単位の割合が 1 モル%未満である場合には、帯電防止性が小さくなりすぎ、また 35 モル%を超える場合には、前記共重合体を熱可塑性樹脂に配合したとき、吸湿性が生じるようになり、得られた成形製品が着色を帯び、しかも帯電防止性の耐久性が損なわれる。

なお、本発明においては、前記構造単位の割合は、帯電防止性、その耐久性および吸湿性との釣り合いの点から、3~15 モル%であることが特に好ましい。

【0063】

前記構造単位において、R⁴は水素原子またはメチル基である。

R⁵は炭素数 2~8 のアルキレン基である。

かかる R⁵ の具体例としては、たとえばエチレン基、プロピレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基などが挙げられ、これらの基は 1 分子中に混在していてもよい。

なお、これらの基の中では、製造の容易性および経済性の面からエチレン基およびプロピレン基が好ましく、特にプロピレン基が好ましい。

【0064】

前記 R⁶ および R⁷ はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基である。

かかる R⁶ および R⁷ の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、これらの基は 1 分子中に混在していてもよい。

なお、これらの基の中では、帯電防止性付与の点からメチル基およびエチル基が好ましい。

【0065】

前記 R⁸ は炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 6 12

So (meth) acrylic acid ester structural unit or ratio of (meth) acrylamide structural unit which is displayed is 1 -35 mole % .

【0062】

When ratio of aforementioned structural unit is under 1 mole % , antistatic property to become too small, in addition when it exceeds 35 mole % , when combining aforementioned copolymer to thermoplastic resin , reach point where moisture absorption occurs, molded product which is acquired to have coloration, furthermore durability of antistatic property is impaired.

Furthermore, regarding to this invention, ratio of aforementioned structural unit , from durability of antistatic property , and point of balance with the moisture absorption , is 3 - 15 mole % , especially it is desirable .

【0063】

In aforementioned structural unit , R⁴ is hydrogen atom or methyl group .

R⁵ is alkylene group of carbon number 2~8.

As embodiment of this R⁵, you can list for example ethylene group , propylene group , hexamethylene group , neopentylene group etc, these groups has been allowed to have existed together in 1 molecule .

Furthermore, in these bases, ethylene group and propylene group are desirable from ease of production and aspect of economy , the especially propylene group is desirable.

【0064】

Aforementioned R⁶ and R⁷ are alkyl group of respective carbon number 1~4.

As this R⁶ and embodiment of R⁷, you can list methyl group , ethyl group , propyl group , butyl group , the these groups has been allowed to have existed together in 1 molecule .

Furthermore, in these bases, methyl group and ethyl group is desirable from point of antistatic property grant.

【0065】

Aforementioned R⁸ is arylalkyl basis of alkyl

b b 6 12 f b b 1 12

6~12 のアリールアルキル基または炭素数 6~12 の脂環アルキル基である。

かかる R⁸ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-オクチル基、n-ラウリル基などのアルキル基;ベンジル基、4-メチルベンジル基などのアリールアルキル基;シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの脂環アルキル基が挙げられ、これらの基は 1 分子中に混在していてもよい。

なお、前記 R⁸ としては、耐熱性の点から、直鎖状アルキル基およびアリールアルキル基が好ましく、また帯電防止性付与の点から低級アルキル基が好ましい。

特に好ましい R⁸ としては、メチル基およびエチル基が挙げられる。

【0066】

前記 Y は、酸素原子または NH であり、酸素原子の時、(メタ)アクリル酸エステル構造単位となり、NH の時、(メタ)アクリルアミド構造単位となる。

【0067】

前記 X は、例えば Cl、Br、I などのハロゲン原子、CH₃OSO₃ または C₂H₅OSO₃ であり、これらは 1 分子中に混在していてもよい。

なお、これらの中では、帯電防止性の点から Cl、CH₃OSO₃ および C₂H₅OSO₃ が好ましい。

【0068】

前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、(メタ)アクリルアミド系共重合体の重量平均分子量は、1,000~50,000 である。

ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量のことであり、超高温 GPC(絹川、高分子論文集、第 44 巻、2 号、139~141 頁(1987 年))に準じて測定することができる。

この分子量が 1,000 未満である場合には、分子量が小さくなりすぎて熱可塑性樹脂に配合し、加熱したとき揮散するおそれがあり、また 50,000 を超える場合には、熔融した時の粘度が大きくなりすぎ、作業性が悪くなる。

好ましい重量平均分子量は 3,000~33,000 であ

z

group, carbon number 6~12 of carbon number 1~12 or alicyclic alkyl group of carbon number 6~12.

As embodiment of this R⁸, for example methyl group, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, s-butyl group, n-octyl group, n-lauryl group or other alkyl group; benzyl group, 4-methylbenzyl group or other arylalkyl basis; you can list cyclohexyl group, methyl cyclohexyl group or other alicyclic alkyl group, the these groups has been allowed to have existed together in 1 molecule.

Furthermore, from point of heat resistance, straight chain alkyl group and arylalkyl basis are desirable as aforementioned R⁸, in addition lower alkyl group is desirable from point of antistatic property grant.

Especially, you can list methyl group and ethyl group as desirable R⁸.

【0066】

Aforementioned Y, with oxygen atom or NH, at time of oxygen atom, becomes (meth) acrylic acid ester structural unit, at time of NH, becomes the (meth) acrylamide structural unit.

【0067】

As for aforementioned X, with for example Cl, Br, I or other halogen atom, CH₃OS O₃ or C₂H₅OS O₃, as for these it is possible to have existed together in 1 molecule.

Furthermore, among these, Cl, CH₃OS O₃ and C₂H₅OS O₃ are desirable from point of antistatic property.

【0068】

weight average molecular weight of aforementioned (meth) acrylic acid ester copolymer, (meth) acrylamide copolymer is 1,000- 50,000.

weight average molecular weight referred to here, with thing of weight average molecular weight of calculation based on polystyrene which was measured with gel permeation chromatography, it can measure according to ultrahigh temperature GPC (silk river, Kobunshi Ronbunshu (0386 - 2186, KBRBA), Vol.44, 2 number, 139 - 141 page (1987)).

When this molecular weight is under 1,000, molecular weight becoming too small, it combines to thermoplastic resin, when heating, there is a possibility volatilization of doing, in addition when it exceeds 50,000, when melting, viscosity becomes too large, workability becomes bad.

Desirable weight average molecular weight is 3,000 - 33,000.

る。

【0069】

本発明に用いられる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、(メタ)アクリルアミド系共重合体は特に限定はされないが、例えば α -オレフィンと(メタ)アクリル酸エステルを高圧重合法により共重合させて得られるポリオレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体を、例えば特開昭60-79008号公報に記載の方法により、加水分解と同時に熱減成して所望の分子量とし、得られたポリオレフィン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体を N,N-ジアルキルアミノアルキルアミンまたは N,N-ジアルキルアミノアルカノールで、アミド化またはエステル化した後、四級化剤でカチオン変性することにより得られる。

【0070】

上記[B]成分および[C]成分の配合割合は、[A]成分 100 部に対し、[B]成分が 2~25 部、[C]成分が 1~25 部である。

【0071】

[B]成分の配合割合が 2 部未満であると、帯電防止効果、耐衝撃性の改良効果が小さく、20 部を超えると、帯電防止効果、耐衝撃性の改良効果は充分であるが、他の物性、例えば熱変形温度を低下させる。

[B]成分の特に好ましい範囲は 3~20 部である。

【0072】

[C]成分の配合割合が 1 部未満であると、帯電防止性が不充分であり、25 部を超えると、不経済的であり、かつ熱変形温度を低下させる。

[C]成分の特に好ましい範囲は 3~20 部である。

【0073】

なお、[C]成分においては、(メタ)アクリルアミド系共重合体と(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を併用してもよい。

【0074】

上記した[A]成分~[C]成分の配合方法は以下の通りである。

一軸、または二軸押出し機、または加圧ニーダー等を用いて[A]成分、[B]成分および[C]成分を加熱溶融下で混練することにより組成物とす

【0069】

As for (meth) acrylic acid ester copolymer , (meth) acrylamide copolymer which is used for this invention as for especially limitation it is not done. for example ;al -olefin and (meth) acrylic acid ester copolymerizing with high pressure polymerization method ,heat reduction doing simultaneously with hydrolysis with method which states polyolefin - (meth) acrylic acid ester copolymer which is acquired, in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-79008disclosure , polyolefin - (meth) acrylic acid ester - (meth) acrylic acid copolymer which it makes desired molecular weight , acquires with N,N- dialkyl amino alkyl amine or N,N- dialkyl amino alkanol , amidation or esterification after doing, It is acquired by cation modified doing with quaternization agent .

【0070】

As for proportion of above-mentioned [B] component and [C] component , the[B] component 2 - 25 part , [C] component is 1 - 25 part vis-a-vis [A] component 100 parts .

【0071】

When proportion of [B] component is under 2 part , when improvement effect of the antistatic effect , impact resistance is small, exceeds 20 part , improvement effect of antistatic effect , impact resistance is satisfactory ,but other property , for example heat distortion temperature it decreases.

Range where [B] component especially is desirable is 3 - 20 part .

【0072】

When proportion of [C] component is under 1 part , antistatic property being the unsatisfactory , when it exceeds 25 part , being uneconomic , at same time the heat distortion temperature it decreases.

Range where [C] component especially is desirable is 3 - 20 part .

【0073】

Furthermore, it is possible to jointly use (meth) acrylamide copolymer and the(meth) acrylic acid ester copolymer regarding [C] component .

【0074】

blending method of [A] component ~ [C] component which you inscribed is as follows.

Making use of single screw , or twin screw extruder , or pressure kneader etc it makes the composition with [A] component , [B] component and kneading [C] component

る。

あるいは、予め[A]成分～[C]成分のうちの2成分を、なにかんずく[B]成分及び[C]成分を混合してマスターバッチにした後、これに残りの成分を混合し、更に混練またはそのまま射出成形機等の成形機にかけてもよい。

【0075】

本発明の熱可塑性樹脂は、[B]成分と[C]成分が相乗的に作用して優れた帯電防止性を発揮し、しかも、[B]成分が衝撃などの応力緩和に働き、これにより優れた耐衝撃性を発揮する。

【0076】

【実施例】

本発明における[B]成分として使用する共重合体を、以下のようにして製造した。

【0077】

製造例 1(ポリエーテルエステルアミド[B-a]の製造)

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からあらかじめ調製したナイロン 6-6 塩(AH 塩)10 部、数平均分子量が 600 のポリエチレングリコール 72.4 部およびアジピン酸 17.6 部を酸化防止剤(商品名:イルガノックス 1098、チバガイギー(株)製)0.2 部および三酸化アンチモン触媒 0.05 部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して 240 deg C で 40 分間加熱攪拌して透明な均質溶液とした後、260 deg C、0.5mmHg 以下の条件で 6 時間重合し、粘稠な無色透明な溶融ポリマーを得た。

ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミド[B-a](重量平均分子量 85,000)を調製した。

【0078】

製造例 2(ポリエーテルアミド[B-b]の製造)

数平均分子量 4,000 のポリエチレングリコールにアクリロニトリルを反応させ、さらに水素添加反応を行なうことにより、両末端がアミノ基であるポリエチレングリコールジアミンを得た。

これとテレフタル酸とを常法により塩反応を行ない、ポリエチレングリコールジアンモニウムテレフタレート の 40%水溶液を得た。

under the heating and melting .

Or, beforehand 2 component among [A] component ~ [C] component , especially mixing[B] component and [C] component , after making master batch , it mixes the remaining to this, furthermore kneading or is possible to apply to the injection molding machine or other molding machine that way.

【0075】

thermoplastic resin of this invention , [B] component and [C] component operating the synergistic , shows antistatic property which is superior, shows impact resistance wherefurthermore, [B] component works in impact or other stress relaxation , is superior because ofthis.

【0076】

[Working Example(s)]

It produced copolymer which you use, as [B] component in this invention likebelow.

【0077】

Production Example 1 (Production of polyetherester amide [B-a])

nylon 6 -6salt which is manufactured beforehand from hexamethylene diamine and the adipic acid (AHsalt) 10 part , number average molecular weight antioxidant (tradename :Irganox 1098, Ciba-Geigy Japan Limited make) with 0.2 part and antimony trioxide catalyst 0.05 part inserting polyethylene glycol 72.4 part and adipic acid 17.6 part of 600 in reactor which has helical ribbon stirrer blade , the nitrogen substitution doing and 40 min heat and stir doing with 240 deg C after making transparent uniform solution ,6 hours you polymerized with condition of 260 deg C, 0.5mmHg or less , acquired the viscous colorless, transparent molten polymer .

polymer on cooling belt it discharges in gut , pelletize does the polyetherester amide [B-a] (weight average molecular weight 85,000) of pellet was manufactured with .

【0078】

Production Example 2 (Production of polyether amide [B-b])

acrylonitrile reacting to polyethylene glycol of number average molecular weight 4,000, it acquired polyethylene glycol diamine where both ends is amino group furthermore by doing hydrogenation reaction .

It reacted salt this and terephthalic acid with conventional method , acquired 40% aqueous solution of polyethylene glycol diammonium terephthalate .

[0079]

濃縮缶に上記 40%のポリエチレングリコールジアンモニウムテレフタレート水溶液 200 部、カプロラクタム 102 部、40%ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート水溶液 16 部を投入した後、110 deg C まで上昇し、80%濃度に濃縮した。

[0080]

続いて重合缶に上記濃縮液を移行した。

のち、N₂置換して 120 deg C に上昇し、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ(3,5-ジ-*t*-ブチル-ヒドロキシベンジル)ベンゼンを 10 部添加した後、加熱攪拌して 245 deg C まで昇温した。

245 deg C で 10 時間重合し、粘稠で透明なポリマーを得た。

[0081]

得られたポリマーを[B-a]と同様にし、ペレット状のポリエーテルアミド[B-b](重量平均分子量 43,000)を調製した。

[0082]

製造例 3(ポリエーテルエステル[B-c]の製造)

テレフタル酸 34.9 部、1,4-ブタジオール 32.7 部、数平均分子量 2,000 のポリエチレングリコール 56.3 部、テトラブチルチタネート 0.05 部および酸化防止剤(商品名:イルガノックス 1010、チバガイギー(株)製)0.2 部をエステル化反応缶に仕込み、N₂雰囲気下 220 deg C で 2 時間反応させた。

[0083]

次いで、反応液を重合缶に移行した後、テトラブチルチタネート 0.05 部を添加し、250 deg C で 0.5mmHg 以下の条件で 3 時間重合した。

重合終了後、[B-a]と同様にし、ペレット状のポリエーテルエステル[B-c](重量平均分子量 65,000)を調製した。

[0084]

製造例 4(ポリエーテルアミドイミドの[B-d]の製造)

かきまぜ機、窒素導入口および留去管を取付けた 500ml のセパブルフラスコに、ポリオキシエチレングリコール(数平均分子量 2010)144g、無水トリメリット酸 13.7g、カプロラクタム 68.2g およびポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)(酸化防止剤、商品名:ノクラック 224、大内新興化

[0079]

After throwing polyethylene glycol diammonium terephthalate aqueous solution 200 part , caprolactam 102 part , 40%hexamethylene diammonium adipate aqueous solution 16 part description above 40% to concentration kettle , it rose to 110 deg C, concentrated in 80% concentration .

[0080]

Consequently above-mentioned concentrated solution it moved to polymerization vessel .

After, N₂ substituting, it rose in 120 deg C, 1, 3 and 5 -trimethyl -2,4,6-tri 10 part after adding (3 and 5 -di-*t*-butyl -hydroxy benzyl) benzene and, heat and stir it did temperature rise did to 245 deg C.

10 hours you polymerized with 245 deg C, acquired transparent polymer with the viscous .

[0081]

polymer which it acquires [B-a] with was made similar, polyether amide [B-b] (weight average molecular weight 43,000)of pellet was manufactured.

[0082]

Production Example 3 (Production of polyetherester [B-c])

polyethylene glycol 56.3 part , tetrabutyl titanate 0.05 part and antioxidant of terephthalic acid 34.9 part , 1,4- pig diol 32.7 part , number average molecular weight 2,000 (tradename :Irganox 1010 , Ciba-Geigy Japan Limited make) you inserted 0.2 part in the esterification reaction can , 2 hours reacted with 220 deg C under N₂atmosphere .

[0083]

Next, reaction mixture , after moving to polymerization vessel , it added tetrabutyl titanate 0.05 part , with 250 deg C 3 hours polymerized with condition of 0.5 mmHg or less .

polyetherester [B-c] (weight average molecular weight 65,000) of pellet was manufactured after polymerization termination , [B-a] with to similar.

[0084]

Production Example 4 (Production of [B-d] of polyether amide imide)

While in [separapufufurasuko] of 500 ml which install stirrer , nitrogen inlet and outlet tube , polyoxyethylene glycol (number average molecular weight 2010) 144 g, trimellitic anhydride 13.7g, caprolactam 68.2g and poly (2, 2 and 4 -trimethyl -1,2- dihydro quinoline) (antioxidant , tradename :Nocrack 224, Ouchi Shinko Chemical Industrial

学(株)製)0.4gを仕込み、100 deg Cでかきまぜながら30分間1Torr以下に減圧して脱水した。

次いで、窒素を60ml/分で流しながら260 deg Cに昇温し、4時間重合を行なった後、同温度で徐々に減圧にして未反応のカプロラクタムを系外に留去した。

【0085】

次いで、テトラブチルチタネート 0.4g を添加し、1Torrに減圧して、7時間重合して淡黄色透明のポリエーテルアミドイミド[B-d](重量平均分子量54,000)を得た。

【0086】

製造例 5(ポリエーテルウレタン[B-e]の製造)

数平均分子量 1,200 のポリエチレングリコール 300g をヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、100 deg C、1mmHgで30分間減圧にし脱水した。

【0087】

続いて、窒素気流下で同温度でイソホロンジイソシアネート 53.3g を徐々に滴下した。

発熱による温度の上昇が 150 deg C を超えないような速度で3時間を要して滴下した。

滴下終了後 150 deg C で1時間攪拌を続け、粘稠なポリエーテルウレタンポリマー[B-e](重量平均分子量 32,000)を得た。

【0088】

製造例 6(ポリエチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体[B-f]の製造)

30 リットルのオートクレーブに、トルエン/ヘプタン(55/45 重量比)10kg、エピクロロヒドリン 0.25kg、エチレンオキサイド 0.5kg を仕込んだ後、内容物を攪拌しながら 90 deg C に加熱し、還流させながら圧力を 2.5kg/cm²に維持した。

【0089】

触媒としてアセチルアセトン/トリエチルアルミニウム=0.25(モル比)0.05kgを含むトルエン 3kg を反応温度が 110 deg C を超えないよう段階的に加えた。

【0090】

触媒の添加終了後、エピクロロヒドリン/エチレン

Co. Ltd. (DB 69-088-8334) Ltd. make) inserting 0.4 g, stirring with 100 deg C vacuum doing in 30 min 1Torr or less , dehydration it did.

Next, while letting flow nitrogen with 60 ml per minute , temperature rise it did in 260 deg C, after doing 4 hours polymerization, with same temperature it removed unreacted caprolactam in outside the system gradually to vacuum .

【0085】

Next, adding tetrabutyl titanate 0.4g, vacuum doing in 1 Torr , 7 hours polymerizing it acquired polyether amide imide [B-d] (weight average molecular weight 54,000) of pale yellow transparent .

【0086】

Production Example 5 (Production of polyether urethane [B-e])

You inserted polyethylene glycol 300g of number average molecular weight 1,200 in reactor which has helical ribbon agitation blade ,with 100 deg C, 1mmHg made 30 min vacuum and dehydration did.

【0087】

Consequently, under nitrogen stream isophorone diisocyanate 53.3g was dripped gradually with the same temperature .

Requiring 3 hours with kind of velocity where rise of temperature does not exceed 150 deg C with heat emission , it dripped.

1 hour agitation was continued with 150 deg C after end of dropping addition , the viscous polyether urethane polymer [B-e] (weight average molecular weight 32,000) was acquired.

【0088】

Production Example 6 (Production of polyethylene oxide -epichlorohydrin copolymer [B-f])

While in autoclave of 30 liter , toluene /heptane (55/45 weight ratio) after inserting 10 kg , epichlorohydrin 0.25kg , ethylene oxide 0.5kg ,agitating contents , while heating to 90 deg C, reflux doing it maintained pressure in 2.5 kg/cm².

【0089】

acetylacetone /triethyl aluminum =0.25 (mole ratio) toluene 3kg which includes 0.05 kg in order for the reaction temperature not to exceed 110 deg C, was added to stepwise as catalyst .

【0090】

After addition ending of catalyst , epichlorohydrin /ethylene

オキシド(=20/80(重量比))混合モノマーを0.78kg/時の速度で4時間に亘り計量注入した。

なお、この間反応温度を110 deg Cに保った。

混合モノマーの注入後110 deg Cで更に1時間重合し冷却した。

得られたスラリー状の重合物を30リットルの容器に移し、次いで、イソプロパノール0.3kgを加え重合を停止させた。

[0091]

得られた重合物を濾過、ヘプタンにより2回洗浄後、60 deg Cで真空乾燥してポリエチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体[B-f]を得た。

[0092]

分析の結果、共重合体中のエチレンオキシド/エピクロロヒドリンの比率(重量比)=75/25、GPC測定による重量平均分子量72,000であった。

[0093]

本発明における[C]成分として用いた(メタ)アクリルアミド系共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は以下のようにして製造した。

[0094]

製造例7(アクリルアミド系共重合体[C-a]の製造)

温度計、攪拌機、滴下ロートおよびディーン・スターク分水器を備えた1リットルの4ツ口フラスコに、キシレン400ml、エチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体(不規則に配列している。エチレン/アクリル酸エチル/アクリル酸=93/3/4)150gおよびパラトルエンスルホン酸1.0gを仕込んだ。

[0095]

次に、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン21.1gを仕込み、オイルバスを用いて140 deg Cに加熱し、生成した水をキシレンとの共沸により連続的に除去し、さらに、140 deg Cで17時間反応し、水が生成しなくなり水の共沸が認められなくなるまでアミド化反応を継続した。

[0096]

得られた反応物458gを80 deg Cまで冷却し、その反応混合物に滴下ロートからヨウ化メチル28.7gを1時間かけて徐々に滴下した。

この間、発熱が認められたが、冷却することにより反応温度を90 deg Cに維持した。

oxide (= 20/80 (weight ratio)) mixed monomer it extended to 4 hours with velocity of 0.78 kg/hr and weighing filled.

Furthermore, reaction temperature at this time was maintained at 110 deg C.

After filling mixed monomer furthermore 1 hour you polymerized with 110 deg C and cooled.

polymer of slurry which it acquires was moved to vessel of 30 liter, polymerization was stopped next, including isopropanol 0.3kg.

[0091]

It filtered polymer which it acquires, after twice washing, the vacuum drying doing with 60 deg C with heptane, it acquired polyethylene oxide -epichlorohydrin copolymer [B-f].

[0092]

Result of analysis, ratio of ethylene oxide /epichlorohydrin in copolymer (weight ratio) = 75/25, it was a weight average molecular weight 72,000 with GPC measurement.

[0093]

It produced (meth) acrylamide copolymer, (meth) acrylic acid ester copolymer which it uses as [C] component in this invention like below.

[0094]

Production Example 7 (Production of acrylamide copolymer [C-a])

In 4-neck flask, xylene 400ml, ethylene-ethyl acrylate-acrylic acid copolymer of 1 liter which has thermometer, stirrer, dropping funnel and Dean-Stark trap (It has arranged into irregular. ethylene/ethyl acrylate/acrylic acid = 93/3/4) 150 g and p-toluenesulfonic acid 1.0g were inserted.

[0095]

Until next, you insert N,N-dimethylaminopropyl amine 21.1g, you heat to 140 deg C making use of oil bath, you remove water which is formed in continuous with the azeotropic boiling of xylene, furthermore, 17 hours react with 140 deg C, the water stops forming and azeotropic boiling of water stops being recognized, it continued amidation reaction.

[0096]

It cooled reaction product 458g which it acquires to 80 deg C, in reaction mixture 1 hour applied methyl iodide 28.7g from dropping funnel and dripped gradually.

At this time, it could recognize heat emission, but reaction temperature was maintained in 90 deg C by cooling.

滴下終了後、100 deg C で 4 時間熟成反応を行った。

このようにして得られた反応物を多量のメタノール中へ投入し、生成した沈殿物を回収、乾燥してアクリルアミド系共重合体(重量平均分子量 19,400)を製造した。

[0097]

製造例 8(アクリル酸エステル系共重合体[C-b]の製造)

温度計、攪拌機、滴下ロートおよびディーン・スターク分水器を備えた 1 リットルの 4 ツロフラスコに、トルエン 400ml、エチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体(不規則に配列している。エチレン/アクリル酸エチル/アクリル酸 =93/3/4)150g およびパラトルエンスルホン酸 1.0g を仕込んだ。

[0098]

次に、N,N-ジメチルアミノプロパノール 21.1g を仕込み、オイルバスを用いて 110 deg C に加熱し、生成した水をキシレンとの共沸により連続的に除去し、さらに、110 deg C で 5 時間反応し、水が生成しなくなり水の共沸が認められなくなるまでエステル化反応を継続した。

[0099]

得られた反応物 460g を 80 deg C まで冷却し、その反応混合物に滴下ロートからヨウ化メチル 28.7g を 1 時間かけて徐々に滴下した。

この間、発熱が認められたが、冷却することにより反応温度を 90 deg C に維持した。

滴下終了後、100 deg C で 4 時間熟成反応を行った。

このようにして得られた反応物を多量のメタノールの中へ投入し、生成した沈殿物を回収、乾燥してアクリル酸エステル系共重合体(重量平均分子量 18,500)を製造した。

[0100]

製造例 9~15([C-c]~[C-i])の製造)

上記した製造例 7[C-a]、製造例 8[C-b]と同様に、(メタ)アクリルアミド系共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体([C-c]~[C-i])を製造した。

[0101]

[表 1]に、上記製造例 7~15 で得た(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、(メタ)アクリルアミド系共重合体[C-a]~[C-i]の各構造単位における

After end of dropping addition , 4 hours ripening reaction were done with 100 deg C.

It threw reaction product which it acquires in this way to in methanol of large amount , recovering and drying precipitate which is formed, it produced acrylamide copolymer (weight average molecular weight 19,400).

[0097]

Production Example 8 (Production of acrylic acid ester copolymer [C-b])

In 4 -neck flask , toluene 400ml , ethylene -ethyl acrylate -acrylic acid copolymer of 1 liter which has thermometer , stirrer , dropping funnel and Dean-Stark trap (It has arranged into irregular . ethylene /ethyl acrylate /acrylic acid =93/3/4)150 g and p-toluenesulfonic acid 1.0g were inserted.

[0098]

Until next, you insert N,N- dimethylamino propanol 21.1g, you heat to 110 deg C making use of oil bath , you remove water which is formed in continuous with the azeotropic boiling of xylene , furthermore, 5 hours react with 110 deg C, the water stops forming and azeotropic boiling of water stops being recognized, it continued esterification reaction .

[0099]

It cooled reaction product 460g which it acquires to 80 deg C, in reaction mixture 1 hour applied methyl iodide 28.7g from dropping funnel and dripped gradually.

At this time, it could recognize heat emission , but reaction temperature was maintained in 90 deg C by cooling.

After end of dropping addition , 4 hours ripening reaction were done with 100 deg C.

It threw reaction product which it acquires in this way to in methanol of large amount , recovering and drying precipitate which is formed, it produced acrylic acid ester copolymer (weight average molecular weight 18,500).

[0100]

Production of Production Example 9~15 ([C-c] - [C-i]))

(meth) acrylamide copolymer , (meth) acrylic acid ester copolymer ([C-c] - [C-i]) was produced Production Example 7 which you inscribed [C-a] , Production Example 8 [C-b] with to similar.

[0101]

In [Table 1] , (meth) acrylic acid ester copolymer , (meth) acrylamide copolymer which is acquired with above-mentioned Production Example 7~15 [C-a] -

R¹~R⁸、X、Y、並びに各構造単位の量をモル比で示す。

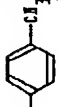
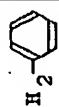
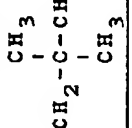
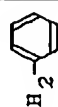
【0102】

【表 1】

R¹~R⁸, X, Y, in each structural unit of [C-i] and quantity of each structural unit is shown with mole ratio .

[0102]

[Table 1]

製 造 例	記 号	ポリオレフィン構造単位		アクリレート構造単位		(メタ) アクリルアミド構造単位または (メタ) アクリル酸エステル構造単位							
		R ¹	(モル%)	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	X ⁻	(モル%)
7	[C-I]	H	93	H	C ₂ H ₅	H	NH	-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	I ⁻	4
8	[C-I]	H	93	H	C ₂ H ₅	H	O	-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	I ⁻	4
9	[C-I]	CH ₃	93	H	C ₂ H ₅	H	NH	-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃		Cl ⁻	4
10	[C-I]	CH ₃ /H -50/40	93	H	C ₂ H ₅	H	NH	-(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃		Cl ⁻	4
11	[C-I]	H	91	-	-	H	NH	-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-SO ₃ ⁻	9
12	[C-I]	CH ₃	93	H	C ₂ H ₅	H	O		CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-SO ₃ ⁻	4
13	[C-I]	H	80	-	-	CH ₃	O	-(CH ₂) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	I ⁻	20
14	[C-I]	H	65	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	NH	-(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-SO ₃ ⁻	30
15	[C-I]	CH ₃	80	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	O	-(CH ₂) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Cl ⁻	10

[0103]

[0103]

実施例 1~9 および比較例 1~6

製造例 1~6 で得た[B]成分、製造例 7~15 で得た[C]成分および下記[表 2]に記載した熱可塑性樹脂([A]成分)を、同表に記載した割合で配合し、二軸押出し機(KRC ニーダー、栗本鉄工所製)を用いて熔融、混練してペレット化した。

【0104】

次いで、得られたペレットを射出成形機(Hipershot3000,新潟鉄工所製)を用いて加工し、成形品を得た。

【0105】

【表 2】

Working Example 1~9 and Comparative Example 1~6

It combined at ratio which states [C] component which is acquired with [B] component, Production Example 7~15 which is acquired with Production Example 1~6 and thermoplastic resin ([A] component) which is stated in below-mentioned [Table 2], in same chart, it melted making use of twin screw extruder (KRC kneader, Kurimoto iron dockyard make), kneaded and pelletizing did.

【0104】

Next, pellet which is acquired was processed making use of the injection molding machine (hip ershot3000, Niigata Engineering Co. Ltd. (DB 69-053-5539) make), molded article was acquired.

【0105】

[Table 2]

	(A) 成 分		(B) 成 分		(C) 成 分		
	樹 脂 名	(部)	種 類	(部)	種 類	重量平均分子量	(部)
実施例 1	P P	100	[B-a]	5	[C-a]	19,400	5
実施例 2	P E	100	[B-a]	5	[C-b]	18,500	7.5
実施例 3	A B S	100	[B-b]	3	[C-c]	32,500	15
実施例 4	P P	100	[B-c]	5	[C-d]	13,000	7.5
実施例 5	P A	100	[B-d]	15	[C-e]	4,000	3
実施例 6	P B T	100	[B-e]	10	[C-f]	18,900	5
実施例 7	P C	100	[B-f]	7.5	[C-g]	26,500	5
実施例 8	P S	100	[B-a]	5	[C-h]	15,000	2
実施例 9	A B S	100	[B-a]	5	[C-i]	9,200	5
比較例 1	P P	100	—	—	[C-a]	19,400	5
比較例 2	P P	100	[B-a]	5	—	—	—
比較例 3	A B S	100	—	—	[C-c]	32,500	15
比較例 4	A B S	100	[B-b]	3	—	—	—
比較例 5	P S	100	—	—	[C-h]	15,000	2
比較例 6	P S	100	[B-a]	5	—	—	—

(P P)ポリプロピレン 徳山曹達 ME-230
 (P E)高密度ポリエチレン 三菱化成 三菱ポリエチHD JV070S
 (A B S)ABS樹脂 宇部サイコン サイコラックT
 (P A)ポリアミド6-6 旭化成 レオナ 1300S
 (P B T)PBT樹脂 東レ 東レPBT1401
 (P C)ポリカーボネート 出光石油化学 タフロンA-3000
 (P S)HIPS (ハイインパクトポリスチレン) 新日鉄化学 エステレンH-65

【0106】

上記により得た成形品を用いて、1 帯電防止性、2 その持続性および3 耐衝撃性を評価した。

【0107】

1 帯電防止性の評価

帯電防止性の評価は、表面固有抵抗の測定により行った。

その表面固有抵抗の測定方法は、次の通りである。

すなわち、成形試験片を 20 deg C、30%RH(相対湿度)または 20 deg C、60%RH の条件下に 24 時間放置後、(株)川口電気製作所製、超絶縁系 R-503 型を用いて表面固有抵抗値を測定した。

結果を[表 3]に記載する。

【0108】

2 帯電防止性の持続性の評価

帯電防止性の持続性の評価は以下の通りに行った。

すなわち、成形試験片を 40 deg C のオーブン中で 14 日間エージングした後に、その表面を洗剤としてママレモン(ライオン(株)製)水溶液を用いて十分に洗浄後、イオン交換水で十分にすすぎ、その後 20 deg C、60%RH の雰囲気中で 24 時間放置し、前記の方法で表面固有抵抗を測定した。

結果を[表 3]に併記する。

【0109】

3 耐衝撃性の評価

耐衝撃性の評価は、アイゾット衝撃強度の測定により行なった(JIS K-7110 に準拠)。

結果を[表 3]に併記する。

【0110】

【表 3】

[0106]

retention and 3 impact resistance of 1 antistatic property , 2 evaluation were done is acquired making use of molded article which with description above.

[0107]

evaluation of 1 antistatic property

It did evaluation of antistatic property , with measurement of surface specific resistance .

measurement method of surface specific resistance is as follows.

namely, molded test piece 20 deg C, 30%RH (relative humidity) or surface specific resistance was measured under condition of 20 deg C, 60%RH 24 hours leaving later, making use Ltd. Kawaguchi Denki Seisakusho make and of the super insulating R-50 type 3 .

Result is stated in [Table 3] .

[0108]

evaluation of retention of 2 antistatic property

It did evaluation of retention of antistatic property to as follows.

In oven of 40 deg C 14 day aging after doing, in satisfactory afterwashing, with deionized water it rinsed namely, molded test piece in satisfactory making use of Mama Lemon (Lion Corp. (DB 69-055-2757) make) aqueous solution with surface as detergent , after that 24 hours left in atmosphere of 20 deg C, 60%RH, measured surface specific resistance with the aforementioned method .

Result is inscribed to [Table 3] .

[0109]

evaluation of 3 impact resistance

It did evaluation of impact resistance , with measurement of Izod impact strength (It conforms to JIS K-7110).

Result is inscribed to [Table 3] .

[0110]

[Table 3]

実施例 / 比較例	表面固有抵抗 (Ω)			耐衝撃性 アイゾット衝撃値 (Kgf・cm/cm)
	30%RH	60%RH	洗浄後 60%RH	
実施例1	5.8×10^{10}	3.6×10^{10}	5.6×10^{10}	2.51
実施例2	4.2×10^{10}	2.3×10^{10}	3.2×10^{10}	9.23
実施例3	8.9×10^{10}	4.3×10^{10}	5.1×10^{10}	35.30
実施例4	6.9×10^{10}	5.8×10^{10}	6.2×10^{10}	2.81
実施例5	4.8×10^{11}	3.1×10^{11}	3.3×10^{11}	7.85
実施例6	7.3×10^{10}	5.8×10^{10}	6.2×10^{10}	5.89
実施例7	4.8×10^{11}	2.2×10^{11}	2.8×10^{11}	82.80
実施例8	7.6×10^{11}	5.8×10^{11}	6.2×10^{11}	8.10
実施例9	6.2×10^{10}	3.5×10^{10}	3.7×10^{10}	41.90
比較例1	7.9×10^{11}	5.8×10^{11}	8.1×10^{11}	0.91
比較例2	8.6×10^{12}	7.2×10^{12}	8.9×10^{12}	2.40
比較例3	1.3×10^{11}	7.8×10^{10}	7.6×10^{10}	14.40
比較例4	6.3×10^{14}	1.8×10^{13}	6.8×10^{14}	34.20
比較例5	1.4×10^{12}	8.9×10^{11}	8.2×10^{11}	3.24
比較例6	9.1×10^{12}	7.6×10^{12}	7.7×10^{12}	7.52

【0111】

[表3]から明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂組成物によって得られた成形品は優れた帯電防止性を示し、この帯電防止性は洗浄によってもほとんど衰えない。

また、耐衝撃性に関しては、比較例1、2と実施例1、比較例3、4と実施例3、比較例5、6と実施例8のアイゾット衝撃値を比較すればわかるように、[B]成分の添加により大幅に向上している。

【0112】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物により、帯電防止効果とその持続性および耐衝撃性がともに優れた樹脂成形品が得られる。

【0111】

As been clear from [Table 3], molded article which is acquired with thermoplastic resin composition of this invention shows antistatic property which is superior, this antistatic property does not become weak for most part even with washing.

In addition, if Izod impact value of Comparative Example 1, 2 and Working Example 1, Comparative Example 3, 4 and Working Example 3, Comparative Example 5, 6 and Working Example 8 is compared in regard to impact resistance, as understood, greatly it has improved with addition of [B] component.

【0112】

【Effects of the Invention】

By thermoplastic resin composition of this invention, antistatic effect and retention and resin molding where impact resistance is superior together are obtained.